

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 09-208316

(43)Date of publication of application : 12.08.1997

(51)Int.Cl.

C04B 35/52  
C01B 31/02  
// C08G 8/10

(21)Application number : 08-037133

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 30.01.1996

(72)Inventor : SUZUKI FUMITO  
YAMAZAKI YOSHIHIRO  
INATOME HIROSHI**(54) GLASSY CARBON MATERIAL AND ITS PRODUCTION****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a glassy carbon material essentially free from void in the material and having a dense-texture, low metal content and high purity.

**SOLUTION:** This glassy carbon material is produced by curing a thermosetting resin capable of holding >20wt.% of water in uncured state and carbonizing and baking the cured resin in an inert atmosphere at >800° C. The production process comprises the curing of an uncured thermosetting resin having a metal content of <30ppm and the carbonization and baking of the cured product. The glassy carbon material can be used as a magnetic disk base, etc., to improve the corrosion resistance and sliding durability of the recording medium.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-208316

(43)公開日 平成9年(1997)8月12日

| (51)Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I           | 技術表示箇所  |
|--------------------------|-------|--------|---------------|---------|
| C 0 4 B 35/52            |       |        | C 0 4 B 35/52 | A       |
| C 0 1 B 31/02            | 1 0 1 |        | C 0 1 B 31/02 | 1 0 1 A |
| // C 0 8 G 8/10          | N B C |        | C 0 8 G 8/10  | N B C   |

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 7 頁)

|          |                 |         |  |
|----------|-----------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平8-37133      | (71)出願人 | 000000918<br>花王株式会社<br>東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号 |
| (22)出願日  | 平成8年(1996)1月30日 | (72)発明者 | 鈴木 文人<br>和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所<br>内          |
|          |                 | (72)発明者 | 山崎 由博<br>和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所<br>内          |
|          |                 | (72)発明者 | 稲留 弘師<br>和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所<br>内          |
|          |                 | (74)代理人 | 弁理士 細田 芳徳                                    |

(54)【発明の名称】 ガラス状炭素材料およびその製造方法

(57)【要約】

【解決手段】硬化前の状態で20重量%以上の水を含みうる熱硬化性樹脂を硬化させ、次いで不活性雰囲気下で800℃以上の温度で炭素化焼成して得られるガラス状炭素材料において、硬化前の熱硬化性樹脂の金属含有量が30ppm以下のものを硬化させ、次いで炭素化焼成して得られるガラス状炭素材料、および該ガラス状炭素材料の製造方法。

【効果】本発明により、内部に空孔を実質的に有さず緻密であり、且つ金属含有量が少ない高純度なガラス状炭素材料を提供することが可能となった。本発明のガラス状炭素材料を磁気ディスク基板などに用いた場合、媒体の耐蝕性、摺動耐久性をより一層向上させることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硬化前の状態で 20 重量%以上の水を含みうる熱硬化性樹脂を硬化させ、次いで不活性雰囲気下で 800℃以上の温度で炭素化焼成して得られるガラス状炭素材料において、硬化前の熱硬化性樹脂の金属含有量が 30ppm 以下のものを硬化させ、次いで炭素化焼成して得られるものであることを特徴とするガラス状炭素材料。

【請求項 2】 熱硬化性樹脂がフェノール、フルフリルアルコール、ホルムアルデヒドもしくはパラホルムアルデヒドを共縮合させたものであることを特徴とする請求項 1 記載のガラス状炭素材料。

【請求項 3】 熱硬化性樹脂が単量体に換算して、フェノール 100 重量部に対してフルフリルアルコール 30～250 重量部、ホルムアルデヒドもしくはパラホルムアルデヒド 20～120 重量部からなる組成の共縮合物であることを特徴とする請求項 2 記載のガラス状炭素材料。

【請求項 4】 得られるガラス状炭素材料の金属含有量が 70ppm 以下であることを特徴とする請求項 1～3 いずれか記載のガラス状炭素材料。

【請求項 5】 下記の工程を有することを特徴とするガラス状炭素材料の製造方法。

(1) フェノール、フルフリルアルコール、ホルムアルデヒドもしくはパラホルムアルデヒドをアルカリ性を示すアルカリ土類金属化合物の存在下で反応させ、硬化前の状態で 20 重量%以上の水分を含むことのできる熱硬化性樹脂を合成する工程、(2) 工程 (1) の反応終了後、その反応系に存在するアルカリ土類金属化合物との中和反応を行い、これにより生じる金属塩を除去して金属含有量が 30ppm 以下の熱硬化性樹脂を調製する工程、および (3) 工程 (2) で調製される熱硬化性樹脂を硬化させ、次いで不活性雰囲気中で 800℃以上の温度で炭素化焼成する工程、

【請求項 6】 工程 (1) において、フェノール 100 重量部に対してフルフリルアルコール 30～250 重量部、ホルムアルデヒドもしくはパラホルムアルデヒド 20～120 重量部を反応させて熱硬化性樹脂を合成する、請求項 5 記載の製造方法。

【請求項 7】 工程 (2) において、硫酸または磷酸を用いて中和反応を行なう、請求項 5 又は 6 記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、内部に空孔を実質的に有さない、鏡面に研磨した表面の平滑度が非常に高く、且つ金属の含有量が 70ppm 以下の高純度ガラス状炭素材料及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に 3 次元網目構造で形成され、不溶

不融の性質を持つ熱硬化性樹脂の硬化物を不活性雰囲気下で炭素化を行うと、ガス不透過性に優れ、硬度が高く、且つ等方性組織を有するガラス状炭素材料が得られる。このガラス状炭素材料は、一般の炭素材料が有する、軽量、耐熱性、高電気伝導性、耐食性、熱伝導性、機械的強度、潤滑性等の特性に加え、均質で且つ摺動部に用いても炭素粉末を生じない特性を備えており、エレクトロニクス産業、原子力産業、宇宙産業をはじめ各分野で広範囲な利用が期待されている。最近このガラス状炭素材料の特徴に着目し、ガラス状炭素材料を燃料電池用セパレーター、記録メディアの保護に用いられる炭素薄膜蒸着ないしスパッタ用基体、プラズマエッチング用電極、磁気及び光記録ディスク用基板、磁気ヘッドなどの用途が検討されている。これらの材料に要求される特性としては、内部に空孔を有さない緻密なガラス状炭素であり、且つ金属含有量が少ないことが要求される。

【0003】 即ち、磁気ヘッド用基体や磁気ディスク基板としてガラス状炭素材料を用いる場合、記録媒体との接触を前提としているためその平滑性は非常に重要となってくる。また記録媒体を載せる表面の平滑性が高ければ高いほど記録密度を高くすることができる。そこで研磨した表面の平滑性が高い、内部に空孔を有さない、緻密なガラス状炭素材料が要求されている。また金属を多量に含有するガラス状炭素材料を磁気記録ディスク基板に用いた場合、高温高湿下において媒体を放置すると金属層の腐食反応により媒体容量を低下させたり、記録再生エラーを招きやすくなり問題となる。さらに摺動 (CSS) 耐久性に悪影響を及ぼす。即ち、金属を含まないガラス状炭素材料を磁気記録ディスク用基板として用いる事ができれば、金属を多量に含有するガラス状炭素材料を使用した場合よりも、媒体の耐食性、摺動耐久性をより一層向上させることができる。

【0004】 内部に空孔を有さない緻密なガラス状炭素材料を製造する方法としては、特公昭 63-46004 号公報に記載されているように、硬化前の樹脂組成物の段階で、20 重量%以上の水分を含み得る熱硬化性樹脂を用いる製造方法が知られている。しかしながら特公昭 63-46004 号公報の方法において、熱硬化性樹脂を得るために、アルカリ金属触媒 (水酸化ナトリウム) を使用しており、得られる樹脂組成物中に金属が多量に存在する。即ち、その樹脂組成物を硬化、焼成して得られるガラス状炭素材料は、金属不純物を多量に有するものである。

【0005】 また緻密なガラス状炭素材料を得る方法としては、特開平 1-230471 号公報に記載されているように、炭化焼成後にガラス状炭素となる熱硬化性樹脂を成形した後、1000～1900℃の温度で予備焼成し、次いでこの予備焼成品に 2050℃以上の温度で 1000 気圧以上の等方的圧力を印加 (HIP 処理) する製造方法が知られている。HIP 処理を行うことによ

り予備焼成時に存在する空孔を消滅させることができるので、酸触媒存在下で合成されたフェノール樹脂を用いても最終的には緻密なガラス状炭素材料を得ることができるが、HIP処理はその設備、操作が大掛かりで複雑なものとなるため安価に製品を製造することは困難である。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、内部に空孔を実質的に有さず緻密であり、且つ金属含有量が少ない高純度なガラス状炭素材料およびその製造方法を

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の要旨は、

〔1〕 硬化前の状態で20重量%以上の水を含むうる熱硬化性樹脂を硬化させ、次いで不活性雰囲気下で800℃以上の温度で炭素化焼成して得られるガラス状炭素材料において、硬化前の熱硬化性樹脂の金属含有量が30ppm以下のものを硬化させ、次いで炭素化焼成して得られるものであることを特徴とするガラス状炭素材料、

〔2〕 熱硬化性樹脂がフェノール、フルフリルアルコール、ホルムアルデヒドもしくはパラホルムアルデヒドを共縮合させたものであることを特徴とする前記〔1〕記載のガラス状炭素材料、

〔3〕 熱硬化性樹脂が単量体に換算して、フェノール100重量部に対してフルフリルアルコール30～250重量部、ホルムアルデヒドもしくはパラホルムアルデヒド20～120重量部からなる組成の共縮合物であることを特徴とする前記〔2〕記載のガラス状炭素材料、

〔4〕 得られるガラス状炭素材料の金属含有量が70ppm以下であることを特徴とする前記〔1〕～〔3〕いずれか記載のガラス状炭素材料、

〔5〕 下記の工程を有することを特徴とするガラス状炭素材料の製造方法、(1)フェノール、フルフリルアルコール、ホルムアルデヒドもしくはパラホルムアルデヒドをアルカリ性を示すアルカリ土類金属化合物の存在下で反応させ、硬化前の状態で20重量%以上の水分を含むことのできる熱硬化性樹脂を合成する工程、(2)工程(1)の反応終了後、その反応系に存在するアルカリ土類金属化合物との中和反応を行い、これにより生じる金属塩を除去して金属含有量が30ppm以下の熱硬化性樹脂を調製する工程、および(3)工程(2)で調製される熱硬化性樹脂を硬化させ、次いで不活性雰囲気中で800℃以上の温度で炭素化焼成する工程、

〔6〕 工程(1)において、フェノール100重量部に対してフルフリルアルコール30～250重量部、ホルムアルデヒドもしくはパラホルムアルデヒド20～120重量部を反応させて熱硬化性樹脂を合成する、前記〔5〕記載の製造方法、

〔7〕 工程(2)において、硫酸またはリン酸を用いて

中和反応を行なう、前記〔5〕又は〔6〕記載の製造方法、に関する。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明において用いる熱硬化性樹脂としては、特に限定されるものではなくフェノール系樹脂、フラン系樹脂、キシレン系樹脂、メラミン系樹脂、及びアニリン系樹脂、レゾール及びノボラック型のフェノールホルムアルデヒド系樹脂等が挙げられる。本発明では、なかでもフェノール、フルフリルアルコール、ホルムアルデヒドもしくはパラホルムアルデヒドを共縮合させたフェノール系樹脂が好適に使用される。

【0009】このフェノール系樹脂は、具体的にはフェノール、フルフリルアルコール、ホルムアルデヒドを混合しアルカリ触媒存在下で加熱反応させることにより得られる。本発明においてはホルムアルデヒドの代わりにパラホルムアルデヒド等のホルムアルデヒド重合体を用いる事ができる。アルカリ触媒としては、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどのアルカリ土類金属化合物が好適なものとして挙げられる。

【0010】本発明で用いる熱硬化性樹脂は、硬化前に含水率4%に調整した状態で、25℃での粘度が60～8000cpsを示すものが好ましい。さらに好ましくは、25℃において80～5000cpsである。熱硬化性樹脂の硬化反応は、未硬化の熱硬化性樹脂に硬化反応触媒を添加し加熱するか、あるいは添加せず加熱することにより硬化反応が進行し、熱硬化性樹脂の硬化物を得ることができる。硬化反応をさせる前に注型を行うが、その時の操作性、気泡の抜け易さ等から粘度は低い方がより好ましい。しかし、粘度が低過ぎると硬化反応が充分進まなくなったり、硬化反応速度が遅くなり問題が生じる。

【0011】本発明で用いる熱硬化性樹脂としては、硬化前の樹脂組成物が20重量%以上の水分を含み得るのが使用される。樹脂組成物が含み得る水分量を測定するには、硬化前の樹脂を同量の水と振り混ぜた後、静置させ油層成分の水分量を分析することによりどれだけの水分を含有できるかを測定することができる。熱硬化性樹脂が20重量%の水分を含み得ない場合、硬化時の縮合反応により生成する水分が系に分散することができないため、縮合時に生成する水の溜まりができ、硬化物として空孔を有するものになってしまう。従って、このような硬化物を焼成しても緻密なガラス状炭素材料を得ることはできない。本発明においては、特に限定されるものではないが、フェノール系樹脂を例にすると、その組成として単量体に換算して、フェノール100重量部に対してフルフリルアルコール30～250重量部、ホルムアルデヒドもしくはパラホルムアルデヒド20～120重量部である場合、20重量%以上の水分を含むことができる樹脂を得ることができる。

【0012】本発明のガラス状炭素材料は、金属含有量

の少ないものであることを特徴とするが、この目的を達成するため、本発明では例えば合成した熱硬化性樹脂から金属イオンを分離して金属含有量を減少させる方法が用いられる。この場合、熱硬化性樹脂の合成反応終了後、その反応系に存在するアルカリ土類金属化合物などのアルカリ触媒を中和せずにイオン交換樹脂を用いる方法でも良いし、中和して金属塩としたのち分離除去しても良い。いずれにしても金属イオンを系中への溶解度が金属として30ppm以下、好ましくは10ppm以下となるように金属イオンの分離除去を行う。中和工程を行う場合には、系が酸過剰の状態になると硬化反応速度が大きくなり、硬化物中に空孔が生ずる原因となり好ましくない。従って、樹脂組成物を合成する際に使用したアルカリ当量に対して、0.9~1.2当量、好ましくは0.95~1.05当量の酸で処理することが望ましい。

【0013】中和に用いる酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、燐酸などの無機酸、パラトルエンスルホン酸、フェノールスルホン酸、酢酸、シュウ酸、ラク酸、脂肪酸などの有機酸等が挙げられる。熱硬化性樹脂の合成時にアルカリ触媒として使用するアルカリと中和工程で使用する酸の組み合わせで、生じる金属塩の溶解度が金属として反応系に対し30ppm以下、好ましくは10ppm以下であればどのような組み合わせでも使用可能である。例えば、前記のようなアルカリ土類金属の水酸化物を熱硬化性樹脂のアルカリ触媒として使用し、硫酸もしくは燐酸を中和工程時の酸として使用すると、生成する金属塩の溶解度が小さく、特に有効である。

【0014】イオン交換樹脂を用いる方法としては、陽イオン交換樹脂により金属を除去することが好ましい。その場合、処理中の熱硬化性樹脂の架橋反応を防止するために弱酸性陽イオン交換樹脂を用いることが好ましい。

【0015】熱硬化性樹脂には、硬化、炭素化焼成後得られるガラス状炭素材料が、空孔を実質的に有さない範囲内においては、少量の添加物、例えば、界面活性剤、消泡剤、離型剤等を適宜添加しても良い。これらの添加物の配合量は、通常、熱硬化性樹脂に対して10重量%以下である。

【0016】熱硬化性樹脂の硬化反応は、硬化前の状態の熱硬化性樹脂を任意の形状の型に注型し、60~500℃に加熱することにより硬化させることができる。硬化触媒としてパラトルエンスルホン酸などの酸を添加しても良い。反応時間は10~100時間が好ましい。硬化反応速度が速過ぎると、反応中に生成する水分が硬化物中で凝集し空孔を形成する原因となるので好ましくない。好ましい反応温度は60~250℃である。

【0017】熱硬化性樹脂の炭素化焼成は、不活性雰囲気下で800℃以上の熱処理で有機物を炭素化する工程である。800℃未満では炭素化が十分進行せず、また

2000℃より高い温度では生成した炭素のグラファイト化が進行し炭素の結晶化度が高くなり、ガラス状炭素の特性が劣化するので、好ましい焼成温度は800~2000℃である。

【0018】不活性雰囲気としては、特に限定されるものではないが、窒素、アルゴン、ヘリウム、水素、ハロゲンからなる群より選ばれた少なくとも一種の気体より成る雰囲気、もしくは空気雰囲気ににおいては10Torr以下の減圧下の雰囲気が挙げられる。

【0019】本発明においては樹脂組成物中にフィラーを入れることができる。フィラーとしては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、キシレン樹脂等の熱硬化性樹脂を含む各種カーボン材、例えばポリアクリロニトリル系カーボン材、セルロースカーボン材、レーヨン系カーボン材、ピッチ系カーボン材、リグニン系カーボン材、フェノール系カーボン材、フラン系カーボン材、エポキシ樹脂系カーボン材、キシレン樹脂系カーボン材の他に、各種黒鉛、カーボンブラック等があり、繊維状、粒子状、粉末状、塊状等、あらゆる形態のカーボン材料を使用することができる。

【0020】このようにして得られる本発明のガラス状炭素材料は、熱硬化性樹脂を硬化、炭素化焼成して得られる結晶性の低い炭素材料であり、実質的に内部に空孔を有さないものである。ここで実質的に内部に空孔を有さないとは、0.5μm以上の空孔が平均して、1cm<sup>2</sup>あたり10個以下、好ましくは1個以下であることをいう。又、本発明のガラス状炭素材料は、硬化前の状態で金属含有量が30ppm以下、好ましくは10ppm以下の熱硬化性樹脂を硬化させ、炭素化焼成したものであるが、このような熱硬化性樹脂を硬化、炭素化焼成すると重量減少が起こり含有する金属が結果的に濃縮される。従って、本発明のガラス状炭素材料中には、金属の含有量が70ppm以下、好ましくは20ppm以下となる。

#### 【0021】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例等によりなんら限定されるものではない。

#### 【0022】実施例1

フェノール330g、フルフリルアルコール272g、パラホルムアルデヒド229g、水100g、水酸化カルシウム9.0gを、80℃で12時間反応させた。冷却しフルフリルアルコールを220g加え、硫酸11.9gで中和後、脱水し水分を4%に調整した。系中のカルシウム塩を0.1μmのフィルターで濾別し、得られた樹脂組成物のカルシウム含有量を分析したところ10ppm以下であった(表1)。この樹脂組成物に硬化剤としてパラトルエンスルホン酸水溶液(70重量%)を0.1重量%加え、板状の型に入れ、80℃で48時間

かけ硬化した。硬化物を窒素雰囲気下、1200℃で焼成しガラス状炭素を得た。その後両面研磨機を用い、#3000SiC砥粒および0.5μmダイヤモンド砥粒によりラッピング、ポリッシングを行い、表面粗さRa(中心線平均粗さ)=8Åの鏡面を得た。得られたガラス状炭素のカルシウム含有量は10ppm以下であり、研磨表面を光学顕微鏡で観察したところ、0.5μm以上の空孔は1cm<sup>2</sup>あたり1個以下であった(表1)。カルシウム含有量の測定は、高周波誘導結合プラズマ(ICPと略す)発光分析により行った。

#### 【0023】実施例2

アルカリ触媒として水酸化カルシウムの代わりに水酸化バリウム8水和物38.5gを使用し、実施例1と同様に反応させた。バリウム塩を0.1μmフィルターで濾別し得られた樹脂組成物のバリウム含有量を分析したところ10ppm以下であった(表1)。この樹脂を実施例1と同様に硬化させ、焼成後表面研磨を行った(Ra=8.2Å)。得られたガラス状炭素のバリウム含有量は10ppm以下であり、研磨表面を観察したところ0.5μm以上の空孔は1cm<sup>2</sup>あたり1個以下であった(表1)。バリウム含有量の測定は、ICP発光分析により行った。

#### 【0024】実施例3

実施例1と同様に樹脂組成物を合成し、磷酸11.9gを用いて中和を行った。カルシウム塩を0.1μmフィルターで濾別し得られた樹脂組成物のカルシウム含有量を分析したところ10ppm以下であった(表1)。この樹脂を実施例1と同様に硬化させ、焼成後表面研磨を行った(Ra=9.0Å)。得られたガラス状炭素のカルシウム含有量は10ppm以下であり、研磨表面は0.5μm以上の空孔は1cm<sup>2</sup>あたり1個以下であった(表1)。

#### 【0025】実施例4

実施例2と同様に樹脂組成物を合成し、磷酸を用いて中和を行った。バリウム塩を0.1μmフィルターで濾別し得られた樹脂組成物のバリウム含有量を分析したところ10ppm以下であった(表1)。この樹脂を実施例1と同様に硬化させ、焼成後表面研磨を行った(Ra=8.6Å)。得られたガラス状炭素のバリウム含有量は10ppm以下であり、研磨表面は0.5μm以上の空孔は1cm<sup>2</sup>あたり1個以下であった(表1)。

#### 【0026】比較例1

フェノール330g、フルフリルアルコール272g、パラホルムアルデヒド229g、水100g、水酸化ナトリウム9.7gを、80℃で12時間反応させた。冷却しパラトルエンスルホン酸で中和後、フルフリルアルコールを220g加え、脱水し水分を4%に調整した。脱水後0.1μmフィルターで濾過した樹脂組成物のナトリウム含有量を分析したところ4000ppmであった(表1)。この樹脂を実施例1と同様に硬化させ、焼

成後表面研磨を行った(Ra=8.7Å)得られたガラス状炭素のナトリウム含有量は8000ppmであり、研磨表面は0.5μm以上の空孔は1cm<sup>2</sup>あたり1個以下であった(表1)。ナトリウム含有量の測定は、ICP発光分析により行った。

#### 【0027】比較例2

フェノール330g、フルフリルアルコール272g、パラホルムアルデヒド229g、水100g、水酸化カルシウム9.0gを、80℃で12時間反応させた。冷却し硫酸11.3gで中和後、脱水し水分を4%に調整した。系中のカルシウム塩を0.1μmのフィルターで濾別し、得られた樹脂組成物のカルシウム含有量を分析したところ50ppmであった(表1)。この樹脂を実施例1と同様に硬化させ、焼成後表面研磨を行った(Ra=8.9Å)。得られたガラス状炭素のカルシウム含有量は100ppmであり、研磨表面は0.5μm以上の空孔は1cm<sup>2</sup>あたり1個以下であった(表1)。

【0028】試験例1(ガラス状炭素基板を用いた媒体の耐食性テスト)

磁気記録ディスクの基板として用いるガラス状炭素材料中の金属含有量と、磁気記録層の耐食性の関係を調べた。各実施例及び比較例で得られたガラス状炭素を外径65mm、内径20mm、厚み0.635mmのドーナツ状に加工し、研磨し表面粗さを、Raで8~10Åに仕上げた。このようにして得られたディスク基板表面に、Arガス圧3×10<sup>-3</sup>Torr、基板温度を180℃に保持したままの条件でDCマグネトロンスパッタリングにより100nmの厚さのTi層を設けた。次いで、Arガス圧3×10<sup>-3</sup>Torr、基板温度を180℃に保持したままの条件でDCマグネトロンスパッタリングによりTi層上に30nm厚さのAl-Si-Cr合金層を設け、凹凸を形成した。この後Al-Si-Cr層の上に基板バイアス電圧-200Vの条件でDCマグネトロンスパッタリングにより40nmの厚さのCr層を設け、次いで基板バイアス電圧-200Vの条件で40nm厚さのCoCrPtB系合金磁性層を設けた。更にこの上に、DCマグネトロンスパッタリングにより保護層(ガラス状カーボン層)を15nm厚さで設けた。

【0029】この後、フォンブリンAM2001(アオジモント社製)溶液を浸漬塗布し、15nm厚さの潤滑層を設け磁気記録媒体を得た。耐食性は、85℃、85%RHの環境で7日間放置することにより行い、劣化または腐食反応による突起成長等によるGHT(グライドハイト)特性の劣化もしくは腐食反応による記録再生エラーの増加率の2点から評価した。摺動耐久性(CSS特性)への影響も併せて評価した。

【0030】GHT(グライドハイト)特性は、ProQuip社製、MG150Tを用い、50%スライダーヘッドを用いて試験を行った。この際、1.5マイクロインチの浮上高さの通過率が90%以上の物をS、通過率50

%以上、90%未満の物をA、通過率50%未満の物をBとした。得られた結果を表2に示すが、実施例品を用いた場合、優れた結果が得られた。エラー特性は次の条件で行った。ヘッドはヤマハ製の薄膜ヘッドを用いた。ギャップ幅は0.4 $\mu$ m、トラック幅5 $\mu$ m、巻数は20turn、回転数は6000rpm、記録密度51KFCIの条件で全面を検査した。16Bit未満のミッシングエラーの個数をカウントし、以下のように評価した。得られた結果を表2に示すが、実施例品を用いた場合、優れた結果が得られた。

◎：エラー個数の増加率10%未満

○：エラー個数の増加率10～30%

【0031】CSS特性は下記条件のCSSテストを行い、静止摩擦係数が0.6に達した時点の回数で評価した。ヘッドはヤマハ製の薄膜ヘッドを用いた。ヘッド荷重は3.5g、ヘッド浮上量は2.8マイクロインチ、回転数は4500rpmで5秒間稼働、5秒間停止のサイクルを1回とした。得られた結果を表2に示すが、実施例品を用いた場合、優れた結果が得られた。

【0032】試験例2（スパッタターゲット性能試験）磁気記録層を保護する炭素被膜を形成する際のスパッタターゲットとして、本発明のガラス状炭素材料を用いた場合の磁気記録媒体のCSS耐久性を調べた。実施例1

～4及び比較例1で得られたガラス状炭素材料および東北協和カーボン社製、グラファイト「メタフェイトMF-301」（等方性高密度黒鉛）の平板を、それぞれパッキングプレートに装着してスパッタリングのターゲット材とした。皮膜を施す基板は、住友金属製の直径2.5インチのアルミニウム基板に#WA6000の研磨テープ（マイボックス社製）で表面に凹凸を形成後、0.5 $\mu$ m厚のCo-Cr合金膜をスパッタリングで形成したディスク基板を用いた。スパッタリング装置として日電アネルパ製、SPF350を用い、通常のスパッタリングと同様に背景圧力 $1 \times 10^{-7}$  Torrとした後、アルゴンガスを $2 \times 10^{-3}$  Torrまで導入し、基板を水冷し400Wの高周波電力を印加してスパッタリングを行った。このとき形成中の皮膜の厚さを水晶共振式の膜厚計でモニタし、25nmの炭素被膜を形成した。

【0033】薄膜X線回折、ラマン分光分析、透過型電子顕微鏡像から、得られた被膜は実質的に非晶質であることが判明した。得られた磁気記録ディスクを85℃、85%RHに2週間保存した後、CSS耐久試験を行った。ディスクのCSS耐久特性は静止摩擦係数が0.6に達した時点でのCSS回数以で評価した。

【0034】

【表1】

|     |   | 樹脂組成物中の金属含有量 (ppm) | ガラス状炭素中の金属含有量 (ppm) | ガラス状炭素研磨表面の0.5 $\mu$ m以上の空孔数 (個/cm <sup>2</sup> ) |
|-----|---|--------------------|---------------------|---|
| 実施例 | 1 | 10>                | 10>                 | 1>  |
|     | 2 | 10>                | 10>                 | 1>  |
|     | 3 | 10>                | 10>                 | 1>  |
|     | 4 | 10>                | 10>                 | 1>  |
| 比較例 | 1 | 4000               | 8000                | 1>  |
|     | 2 | 50                 | 100                 | 1>  |

【0035】

【表2】

|     |   | GHT特性 | エラー特性 | CSS耐久テスト  |
|-----|---|-------|-------|-----------|
| 実施例 | 1 | S     | ◎     | 55000回以上  |
|     | 2 | S     | ◎     | 55000回以上  |
|     | 3 | S     | ◎     | 70000回以上  |
|     | 4 | S     | ◎     | 55000回以上  |
| 比較例 | 1 | A     | ○     | 30000回で寿命 |
|     | 2 | S     | ◎     | 55000回以上  |

【0036】

【表3】

| C S S 耐久テスト結果 |   |                    |
|---------------|---|--------------------|
| 実施例           | 1 | 100000回以上          |
|               | 2 | 100000回以上          |
|               | 3 | 100000回以上          |
|               | 4 | 100000回以上          |
| 比較例           | 1 | スパッタ時、異常放電が発生し評価不能 |
|               | 2 | 60000回で寿命          |
| MF-301        |   | 25000回で寿命          |

【0037】その結果を表3に示すが、本発明のガラス状炭素材料を磁気ディスク基板に用いると媒体の耐食性が向上した。また、保護膜形成用のスパッタターゲットとして用いると媒体のC S S 耐久性が向上した。

【0038】

【発明の効果】本発明により、内部に空孔を実質的に有

さず緻密であり、且つ金属含有量が少ない高純度なガラス状炭素材料を提供することが可能となった。本発明のガラス状炭素材料を磁気ディスク基板などに用いた場合、媒体の耐蝕性、摺動耐久性をより一層向上させることができる。